

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

011709504

WPI Acc No: 98-126414/199812

Adhesive composition - contains photo-polymerisation initiator and a UV curing resin, having improved hardening and shelf life stability

Patent Assignee: NIPPON KAYAKU KK (NIPK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	----------	------

JP 10008018	A	19980113	JP 96184301	A	19960626	C09J-175/14	199812 B
-------------	---	----------	-------------	---	----------	-------------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 96184301 A 19960626

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 10008018	A		5			
-------------	---	--	---	--	--	--

Abstract (Basic): JP 10008018 A

An adhesive compsn. contains a photopolymerisation initiator, and an UV-curing resin. The photopolymerisation initiator is formed of a combination of (a) a photopolymerisation initiator having a max. molecular absorption coefft. at a wavelength of 360 nm or below of 5000 or more; and (b) a photopolymerisation initiator having a max. molecular absorption coefft. at a wavelength of 360 nm or more of 500 or more.

Also claimed is a hardened product containing the above adhesive compsn.

Also claimed is an article using the above hardened product of the adhesive compsn. as an adhesive layer.

ADVANTAGE - The adhesive compsn. has improved hardening and shelf life stability.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-8018

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/14	J B T		C 0 9 J 175/14	J B T
163/10			163/10	
201/00	J A Q		201/00	J A Q
G 1 1 B 7/24	5 4 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 4 1 K
// C 0 9 J 4/00			C 0 9 J 4/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-184301

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月26日

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 徳田 清久

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 吉田 謙司

埼玉県与野市上落合1039

(72) 発明者 石井 一彦

埼玉県川越市伊勢原町4-10-5

(72) 発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物、硬化物、物品及び接着方法

(57) 【要約】

【課題】保存安定性、硬化性に優れ、硬化物が接着性、記録膜の保護等に優れた物性を有する光ディスク用、特にDVD用に適した接着剤組成物を提供する。

【解決手段】波長360nm以下で最大モル吸光係数が5000以上の光重合開始剤(a)と波長360nm以上で最大モル吸光係数が500以上の光重合開始剤(b)を組合せてなる光重合開始剤(A)と紫外線硬化性樹脂を含有する接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】波長360nm以下で最大モル吸光係数が5000以上の光重合開始剤(a)と波長360nm以上で最大モル吸光係数が500以上の光重合開始剤(b)を組合せてなる光重合開始剤(A)と紫外線硬化性樹脂を含有する接着剤組成物。

【請求項2】紫外線硬化性樹脂が、ポリウレタン(メタ)アクリレート又はビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(B)と(B)成分以外の不飽和基含有化合物(C)からなる混合物であることを特徴とする請求項1記載の接着剤組成物。

【請求項3】請求項1又は2記載の接着剤組成物の硬化物。

【請求項4】請求項1又は2記載の接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品。

【請求項5】物品が光ディスクである請求項4の物品。

【請求項6】光ディスクがDVDである請求項5の物品。

【請求項7】請求項1又は2記載の接着剤組成物を、280nm～380nmの波長におけるエネルギー線の最大透過率が45%以下である基材に塗布した後、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を照射することを特徴とする基材の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤組成物に関し、特に波長が280nm以上、380nm以下のエネルギー線の最大透過率が45%以下である基材どうしを接着することができる、紫外線硬化性接着剤組成物、硬化物、物品及び接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、不透明な基材どうしの接着方法は、熱による接着方法が採用されている。熱による接着法には、エポキシ系、メラミン系、アルキッド系、ウレタン系及びアクリル系の樹脂と熱硬化剤によるものが多く、ホットメルト系樹脂等も知られている。

【0003】しかしながら、熱による接着方法では、基材が熱により反る、あるいは変形するなどの問題があったため、基材の適用範囲に制限があった。また、ホットメルト系樹脂では、熱安定性や耐候性が悪く高温の環境下で使用することは困難であった。さらに、熱による接着方法では通常数十分の硬化時間が必要なため生産性が劣るという問題もあった。そのため不透明な基材における接着剤には、生産性において満足するものがいまだ提供されていない状況にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の熱による接着法では、基材の反り、変形を生じ、生産性に問題があり、その解決が望まれている。特に今後、更に高記録密度化が要求される光ディスク分野における接着において

は接着性、ディスクの反り、記録膜の保護、及び変形に対して、より特性的に優れた接着剤を使用しなければならないという課題が残っている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、不透明な基材でも硬化ができ、かつ保存安定性に優れ、接着性、ディスクの反り、記録膜の腐食の防止性及び変形等に優れた光ディスク用接着剤組成物、硬化物、物品及び接着方法を提供することに成功した。すなわち、本発明は、(1)波長360nm以下で最大モル吸光係数が5000以上の光重合開始剤(a)と波長360nm以上で最大モル吸光係数が500以上の光重合開始剤(b)を組合せてなる光重合開始剤(A)と紫外線硬化性樹脂を含有する接着剤組成物、(2)紫外線硬化性樹脂が、ポリウレタン(メタ)アクリレート又はビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(B)と(B)成分以外の不飽和基含有化合物(C)からなる混合物であることを特徴とする(1)の接着剤組成物、(3)(1)又は(2)の接着剤組成物の硬化物、(4)(1)又は(2)の接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品、(5)物品が光ディスクである(4)の物品、(6)光ディスクがDVDである(5)の物品、(7)(1)又は(2)の接着剤組成物を280nm～380nmの波長におけるエネルギー線の最大透過率が45%以下である基材に塗布した後、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を照射することを特徴とする基材の接着方法、に関する。

【0006】本発明の接着剤組成物は、光重合開始剤(A)と紫外線硬化性樹脂を含有する。光重合開始剤(A)は、波長360nm以下で最大モル吸光係数が5000以上好ましくは5000～30000更に好ましくは5000～20000の光重合開始剤(a)と波長360nm以上で最大モル吸光係数が500以上好ましくは500～5000更に好ましくは500～4000の光重合開始剤(b)とを組合せてなる。光重合開始剤(a)としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジルジメチルケタール等を挙げることができる。重合開始剤(b)としては、例えば、ミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。(a)成分:(b)成分の使用割合は、(a)成分と(b)成分の総量を100とした場合、好ましくは4

0～99：1～60、より好ましくは50～95：5～50、更に好ましくは70～95：5～30である。

【0007】本発明では、紫外線硬化性樹脂として、ポリウレタン(メタ)アクリレート又はビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(B)と(B)成分以外の不飽和基含有化合物(C)を使用する。ポリウレタン(メタ)アクリレートとビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレートは併用してもよい。ポリウレタン(メタ)アクリレートはポリオール化合物(I)と有機ポリイソシアネート(ロ)を反応させ、次いで水酸基含有(メタ)アクリレート(ハ)を反応させることにより得ることができる。ポリオール化合物(I)と有機ポリイソシアネート(ロ)との反応は、ポリオール化合物

(I)の水酸基1当量に対して有機ポリイソシアネート(ロ)のイソシアネート基1.1～2.5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1.3～2.0当量である。反応温度は、70～100℃が好ましく、反応時間は、5～20時間が好ましい。次にポリオール化合物(I)と有機ポリイソシアネート(ロ)との反応物

(I)と水酸基含有(メタ)アクリレート(ハ)を反応させる。前記反応物(I)のイソシアネート基1当量に対して、水酸基含有(メタ)アクリレート(ハ)の水酸基0.95～1.5当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは1.0～1.1当量である。反応温度は、60～100℃が好ましく、反応時間は5～20時間程度である。反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、p-メトキシフェノール、メチルハイドロキノン等)や反応を促進するための反応触媒(例えば、ジ-n-ブチルスズ等)を使用することができる。

【0008】ポリオール化合物(I)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネルペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールアロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、ダイマー酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ポリオール類とε-カプロラクトン付加物との反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前記多塩基酸又はこれらの酸無水物類とε-カプロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等をあげることができる。

【0009】有機ポリイソシアネート(ロ)としては、例えばトリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメ

タン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2',4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等をあげることができる。水酸基含有(メタ)アクリレート(ハ)としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとε-カプロラクトンとの反応物、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等をあげることができる。

【0010】ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得ることができる。ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、(メタ)アクリル酸0.9～1.5モル反応させるのが好ましく、より好ましくは0.95～1.1モルである。反応温度は80～120℃が好ましく、反応時間は10～35時間程度である。反応を促進させるために、例えばトリフェニルホスフィン、トリエタノールアミン、テトラエチルアンモニウムクロライド等の触媒を使用するのが好ましい。又、反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、p-メトキシフェノール、メチルハイドロキノン等)を使用することもできる。

【0011】本発明で使用する(B)成分以外の不飽和基含有化合物(C)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンモノ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、o-フェニルフェノールポリエトキシ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールアロパントリ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシ

エチル)イソシアヌレート等の(メタ)アクリレートモノマー類、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物類等を挙げることができる。

【0012】本発明で使用する光重合開始剤(A)の使用量は、本発明で使用する(A)成分と(B)成分と(C)成分の総量に対し、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~15重量%、更に好ましくは3~10重量%であり、ポリウレタン(メタ)アクリレート又はビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(B)の使用量は好ましくは10~70重量%、より好ましくは20~60重量%、更に好ましくは30~60重量%であり、(B)成分以外の不飽和基含有化合物(C)成分の使用量は好ましくは29~89重量%、より好ましくは40~80重量%、更に好ましくは40~70重量%である。(A)成分と紫外線硬化性樹脂の使用割合は、両者の総量に対し、(A)成分が好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1~15重量%、更に好ましくは3~10重量%であり、紫外線硬化性樹脂が好ましくは80~99.5重量%、より好ましくは85~99重量%、更に好ましくは90~97重量%である。尚、(B)成分として、ポリウレタン(メタ)アクリレートとビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレートを併用する場合、両者は任意の割合で使用され、両者の総量が上記(B)成分の使用量に相当する。

【0013】本発明ではアミン類等の光重合開始助剤を併用することができる。アミン類等の光重合開始助剤としては例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられる。光重合開始助剤の使用量は通常、組成物中に好ましくは0~15重量%、さらに好ましくは0~10重量%程度である。

【0014】本発明の接着剤組成物は、上記の(A)成分と紫外線硬化性樹脂からなるものでもよく、又必要に応じて高分子ポリマーとして例えば、ポリエステルエラストマー、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリカーボネート系樹脂等を使用することができ、さらに必要に応じて、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤、光安定剤、酸化防止剤、可ソ剤、帯電防止剤、充填剤等の添加剤も併用することができる。

【0015】本発明の接着剤組成物は、上記の各成分を加熱溶解もしくは混合や分散等を行なうことにより調製することができる。

【0016】本発明の接着剤組成物の硬化物は、屈折率(25℃)が約1.50~1.60であることが好ましい。本発明の接着剤組成物の硬化物は、常法により紫外

線、可視光レーザー等の光線を照射することにより得ることができる。本発明の接着剤組成物の紫外線等のエネルギー線照射による硬化は、具体的には低圧または高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯等を用いて紫外線を照射して行う。特に、光源としては350~450nmにエネルギー強度が強いランプが好ましい。

【0017】本発明の接着剤組成物は、波長が280nm以上、380nm以下における最大透過率が45%以下、特に30%以下、さらには20%以下である不透明基材どうしの接着剤として有用である(ここで、「以下」とは0を含まない意味である。)。一方が透明基材で他方が不透明基材である場合も適用可能であることはもちろんである。このような不透明基材としては、例えば光ディスク基板(例えば、ポリカーボネート樹脂、アモルファスポリオレフィン系樹脂等)であって、これに無機スパッタ膜、特に金属スパッタ膜を形成した基材、さらに、その無機スパッタ膜、特に金属スパッタ膜上に紫外線硬化型保護膜が形成された基材等が挙げられる。

【0018】本発明の接着剤組成物は、不透明基材上に、ロールコーター、スピンコーター、スクリーン印刷機等の塗工装置を用いて乾燥塗布膜厚が好ましくは1~100μm、より好ましくは5~50μmとなるように塗布し、紫外線を不透明基材の上から、または透明基材の上から照射して硬化することにより基材どうしを接着させることができる。尚、これらの方法において、本接着剤組成物の硬化は紫外線の代わりに可視光レーザーによることもできる。

【0019】本発明の物品は、上記の本発明の接着剤組成物の接着硬化層を有するもので、例えば光ディスク、光カード、ICカード、IDカード等があげられる。光ディスクとしては、例えばCD(コンパクトディスク)、LD(レーザーディスク)、MO(光磁気ディスク)、DVD(デジタルバーサタイル又はビデオディスク)等があげられる。これらのうち、両面式又は片面二層式のDVDは不透明基板どうしを接着する必要がある、本発明の接着剤組成物の性能を十分に利用する点で好ましい。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、実施例中の部は重量部である。

実施例1~3および比較例1, 2

表1の配合組成にしたがって本発明の、又は比較例の接着剤組成物を調製し(表1において、数値は重量部である。)、得られた各組成物を用いて光ディスク基材(アルミ蒸着されたポリカーボネート基板で、280nm以上、380nm以下における最大透過率が0.05%のもの)に塗布し、次いでチッチ化シリコンのスパッタ膜の作製された光ディスク基板(チッチ化シリコンスパッタされたポリカーボネート基板で280nm以上、380nm以下における最大透過率が13%のもの)をチッチシ

リコンのスパッタ膜側を塗布面に膜厚が約10 μ mになるように接着し、チッ化シリコンのスパッタ膜の光ディスク基板側から紫外線を照射し硬化させ試験片を得た。その後、接着した基材を剥離し、その表面の状態を観察した。観察した結果を硬化性とし、表1に示した。

○・・・タックが認められない

△・・・少しタックが認められる

×・・・全く硬化していない

【0021】前記で得た試験片を用いてピール試験を行
表1

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
KAYARAD UX-4101*1	20	10	40	20	20
KAYARAD UX-6101*2		20			
KAYARAD R-114 *3	40	30		40	40
KAYARAD TC-101 *4	40	20	30	40	40
FA-513A *5		20	20		
イルガキュア-1800 *6	2	2	2	7	
イルガキュア-184 *7	5	5	5		7
メチルハイドロキノン (重合禁止剤)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

硬化性

ピール値

保存安定性 (ゲル化の有無)

○ ○ ○ ○ ×

11 10 11 10 -

○ ○ ○ × ○

【0024】注) *1: KAYARAD UX-4101: 日本化薬 (株) 製、ポリカプロラクトンウレタンアクリレート。

*2: KAYARAD UX-6101: 日本化薬 (株) 製、ポリエーテルウレタンアクリレート。

*3: KAYARAD R-114: 日本化薬 (株) 製、ビスフェノールA型エポキシアクリレート。

*4: KAYARAD TC-101: 日本化薬 (株) 製、テトラヒドロフルフリルアクリレート。

*5: FA-513A: 日立化成 (株) 製、トリシクロデカンモノアクリレート。

*6: イルガキュア-1800: チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル

ないピール値 (g/cm) を測定し、結果を表1に示した。

【0022】表1の組成で調製した接着剤組成物を蛍光灯 (60W) 下2mの位置に1時間放置しゲル化するかどうか評価した。

○・・・ゲル化しない

×・・・ゲル化

【0023】

【表1】

ケトンとビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドとの混合物。

*7: イルガキュア-184: チバ・ガイギー社製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、光重合開始剤。

【0025】表1から明らかなように、本発明の接着剤組成物は、硬化性に優れ、保存安定性、接着性も良好である。

【0026】

【発明の効果】本発明の接着剤組成物は、硬化性に優れ、保存安定性が良好で接着性、記録膜の保護等が良好な硬化物を与える。